

**This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

**Defective images within this document are accurate representation of the original documents submitted by the applicant.**

**Defects in the images may include (but are not limited to):**

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

## **IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY**

**As rescanning documents *will not* correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.**



19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 Patentschrift  
10 DE 29 46 625 C 2

51 Int. Cl.<sup>5</sup>:  
C 07 C 263/00

21 Aktenzeichen: P 29 46 625.9-43  
22 Anmeldetag: 19. 11. 79  
43 Offenlegungstag: 29. 5. 80  
45 Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 20. 8. 92

DE 29 46 625 C 2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

30 Unionspriorität: 32 33 31  
20.11.78 US 962542 20.11.78 US 962543  
73 Patentinhaber:  
W.R. Grace & Co.-Conn., New York, N.Y., US  
74 Vertreter:  
Stolberg-Wernigerode, Graf zu, U., Dipl.-Chem.  
Dr.rer.nat.; Suchantke, J., Dipl.-Ing.; Huber, A.,  
Dipl.-Ing.; Kameke, von, A., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;  
Voelker, I., Dipl.-Biol.; Franck, P., Dipl.-Chem.ETH  
Dr.sc.techn., Pat.-Anwälte, 2000 Hamburg

72 Erfinder:  
Kehr, Clifton Leroy, Silver Spring, Md., US;  
Wszolek, Walter Robert, Sykesville, Md., US;  
Marans, Nelson Samuel, Spring, Md., US; Wood,  
Louis Leonard, Rockville, Md., US; Guthrie, James  
Leverette, Ashton, Md., US

56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht gezogene Druckschriften:  
NICHTS ERMITTELT

54 2,6-Diethylcyclohexylisocyanat, Verfahren zu dessen Herstellung sowie dessen Verwendung

DE 29 46 625 C 2

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft 2,6-Diethylcyclohexylisocyanat, ein Verfahren zu dessen Herstellung und dessen Verwendung zur Herstellung von Polyurethanschäumen mit einem geringen Gehalt an potentiell carcinogenen aromatischen Aminen.

Vor kurzem hat man festgestellt, daß Polyurethanschäume aromatische Amine enthalten und daß bestimmte aromatische Amine eine potentielle Gefahr für die Gesundheit darstellen können (siehe Analytical Chemistry, Band 49, Nr. 12, Okt. 1977, 1676–80). Obgleich bezüglich der Bildung der aromatischen Amine keine Klarheit besteht, scheint es, daß aromatische Isocyanate und möglicherweise ihre Harnstoff- und Urethanbindungen enthaltenden Reaktionsprodukte unter Bildung freier aromatischer Amine hydrolysiert werden, die aus den Polyurethanschäumen ausgelaugt werden können.

Man hat nun gefunden, daß die für eine Umsetzung mit jeglichen vorhandenen aromatischen Aminen stöchiometrisch mindestens ausreichende Menge eines Amin-Bindemittels, nämlich 2,6-Diethylcyclohexylisocyanat, bei Zugabe zu einem Urethanvorpolymeren oder zu den Komponenten eines Ein-Topf-Systems für die Schaumbildung zu Polyurethanschäumen führt, die nur eine geringe Menge aromatischer Amine enthalten.

Die Menge des dem System zugefügten Bindemittels für das aromatische Amin beträgt im allgemeinen 0,01 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der gesamten Reaktionsteilnehmer für die Bildung des Polyurethans, das Wasser ausgenommen. Die untere Grenze ist nicht kritisch und wird durch den Grad der gewünschten Bindungsaktivität bestimmt.

Erfindungsgemäß geht man so vor, daß man in eine Mischung aus (a) einem urethanhaltigen Vorpolymeren mit Polyether- oder Polyesterseinheiten und endständigen aromatischen Isocyanatgruppen und Wasser oder (b) einem aromatischen Polyisocyanat, einem Polyether- oder Polyesterpolyol und Wasser, bezogen auf (a) oder (b), bis zu 15 Gew.-%, 2,6-Diethylcyclohexylisocyanat einarbeitet.

Der vorliegend verwendete Ausdruck "aromatisches Amin" bezeichnet Amine, die aus beliebigen bekannten zur Herstellung von Polyurethanen verwendeten aromatischen Isocyanaten gebildet werden, einschließlich PAPI (ein Polyaryl-polymethylenpolyisocyanat), Triphenylmethan-4,4',4''-triisocyanat, Benzol-1,3,5-triisocyanat, Toluol-2,4,6-triisocyanat, Diphenyl-2,4,4'-triisocyanat, Xyldiisocyanat, m-Phenylendiisocyanat, Cumol-2,4-diisocyanat, Chlorphenylendiisocyanat, Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat, Naphthalin-1,5-diisocyanat, Xylol-alpha, 3,3'-Dimethyl-4,4'-biphenylendiisocyanat, 3,3'-Dimethoxy-4,4'-biphenylendiisocyanat, 2,2',5,5'-Tetramethyl-4,4'-biphenylendiisocyanat, 4,4'-Methylen-bis-(phenylisocyanat), 4,4'-Sulfonyl-bis-(phenylisocyanat), 4,4'-Methylen-di-o-polyisocyanat und 2,4-Diisocyanatodiphenylether und deren Gemische. Zur Erläuterung wird Toluoldiisocyanat verwendet. Die erfindungsgemäß erhältlichen Polyurethanschäume mit niedrigem Gehalt an aromatischem Amin können fest, halbfest oder flexibel sein.

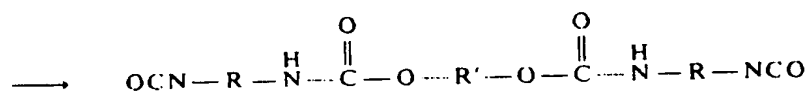
Polyurethanschäume, die noch feucht gelagert werden, neigen zu einem höheren Gehalt an aromatischen Aminen als entsprechende Schäume, die nach dem Trocknen gelagert werden. Damit sollten höhere Prozentsätze an Bindemittel für das aromatische Amin zu diesen Materialien gegeben werden, um den Gehalt an aromatischem Amin auf einen annehmbaren Wert zu bringen. Außerdem hat man gefunden, daß bestimmte, für die Verschäumung verwendete Katalysatoren nachteilig sind. Vorzugsweise verwendet man "milde" Katalysatoren, die die Umsetzung zwischen dem aromatischen Isocyanat und den Hydroxylgruppen des Polyols begünstigen und die Verschäumung in einer annehmbaren Geschwindigkeit ermöglichen, aber keine unerwünschten Nebenreaktionen verursachen, die Bindemittel für das aromatische Amin verbrauchen. Falls herkömmliche starke Katalysatoren, z. B. Zinnsalze, verwendet werden, sollte deren Menge verringert werden.

2,6-Diethylcyclohexylisocyanat eignet sich für alle zur Zeit bekannten Polyurethanverschäumungssysteme, einschließlich der in einem Ein-Topf-Verfahren und der unter Bildung eines hydrophoben Vorpolymeren durchgeführten. Außerdem kann es in dem neueren Verfahren zur Bildung hydrophiler Polyurethanschäume aus hydrophilen Vorpolymeren eingesetzt werden.

Die Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen sind bekannt. Das Ein-Topf-Verfahren ist z. B. in den US-Patentschriften 37 90 508, 38 01 687, 37 48 288, 48 288, 37 09 843 und 36 81 273 sowie in der britischen Patentschrift 13 68 625 beschrieben. Das Verfahren unter Bildung hydrophiler Vorpolymerer, einschließlich Semivorpolymerer, kann z. B. aus Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 2. Auflage, Band 12, Seiten 45 bis 50 und Band 9, Seiten 853 bis 855, entnommen werden.

Das Verfahren zur Herstellung von Polyurethanschäumen aus hydrophilen Vorpolymeren ist z. B. in der US-Patentschrift 41 37 200 beschrieben. Beim Ein-Topf-Verfahren werden alle notwendigen Bestandteile für die Bildung des Schaumes zusammengemischt und vom Mischer auf eine geeignete Oberfläche gebracht. Die Umsetzung beginnt sofort und verläuft mit solcher Geschwindigkeit, daß die Expansion im allgemeinen innerhalb von etwa 10 Sekunden beginnt. Die gesamte Expansion ist im allgemeinen in 1 oder 2 Minuten beendet. Die vollständige Aushärtung kann einige Tage in Anspruch nehmen.

Im Verfahren unter Bildung hydrophober Vorpolymerer wird die Polyhydroxyverbindung mit ausreichend Polyisocyanat umgesetzt, um ein Vorpolymeres mit endständigen Isocyanatgruppen plus überschüssigem Isocyanat zu bilden (R ist in typischer Weise ein Polyether, der weniger als 40 Mol.-% Oxyethyleneinheiten enthält, aber auch ein Polyester sein kann).



Vorpolymeres

Die Vorpolymermischung wird dann mit Wasser versetzt, damit unter Freisetzung von Kohlendioxid eine Expansion eintritt und die Ketten zu einer vernetzten Matrix verbunden werden. Dieses Verfahren wird am häufigsten für die Bildung flexibler Schäume angewendet.

Beim "Semi-Vorpolymerverfahren", das in stärkerem Umfang für die Bildung fester Schäume angewendet wird, wird ein Vorpolymeres, das einen Überschuß an Isocyanat enthält, mit mehr Polyhydroxyharz und einem getrennten Aufblähmittel, z. B. einem Halogenkohlenstoff vermischt. In diesem Falle kann das Vorpolymer nur einige wenige Prozent des gesamten Polyhydroxyharzes enthalten. Eine detaillierte Beschreibung dieses Verfahrens folgt:

Ein bevorzugtes Verfahren besteht im Verschäumen einer Mischung unter herkömmlichen Bedingungen aus (a) 2,6-Diethylcyclohexylisocyanat als Bindemittel für das aromatische Amin und (b) einem Urethan-Vorpolymeren mit Polyether- oder Polyestergerüsteinheiten, die endständig ein aromatisches Isocyanat, z. B. Toluoldiisocyanat aufweisen, wobei das Bindemittel für das aromatische Amin in einer Menge von 15 Gewichtsteilen des Vorpolymeren oder in einer geringeren Menge vorhanden ist. Vorzugsweise macht die Menge des Bindemittels etwa 10 Gewichtsteile des Vorpolymeren oder weniger aus. Die untere Grenze ist nicht kritisch, jedoch sollten im allgemeinen nicht weniger als 0,01 Teile verwendet werden.

Zur Herstellung der Schäume unter Anwendung der Vorpolymerentechnik wird das Vorpolymer im allgemeinen mit einem geeigneten Aufblähmittel, z. B. Wasser, (gegebenenfalls) einem Katalysator und anderen Zusätzen (z. B. Flammverzögerungsmitteln) versetzt, je nach Eigenschaften, die der endgültige Schaum haben soll, vgl. z. B. die US-Patentschrift 37 48 288 sowie Saunders and Frisch, Polyurethans Chemistry and Technology, Interscience Publishers, New York, 1964. Die als Aufblähmittel verwendete Menge Wasser beträgt 0,4 Mol bis 1000 Mol H<sub>2</sub>O/Mol NCO-Gruppen. Der Ausdruck "Mol NCO-Gruppen" bezeichnet die NCO-Gruppen im aromatischen Isocyanat, die nach der Umsetzung der theoretisch erforderlichen Menge der NCO-Gruppen des aromatischen Isocyanats mit allen Hydroxylgruppen des Polyols verblieben sind. Geeignete, für die Herstellung der Polyurethanvorpolymeren verwendete Polyethervorpolymeren umfassen die Polyalkylenoxidether, wie die Reaktionsprodukte aus Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Styroloxid, Picolinoxid oder Methylglycosid mit einer Verbindung, die zwei oder mehr reaktionsfähige Wasserstoffatome enthält, wie Wasser, Resorcin, Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol und dergleichen, sowie Verbindungen, wie Polyoxypropylenglykol, Polyoxyethylenglykol, Polyoxyethylenoxypropylenglykol, Polyoxyethylenoxybutylenglykol, Polyoxybutylenglykol und Polyoxypropylenoxybutylenglykol. Zur Bildung hydrophiler Urethanschäume unter Anwendung des Vorpolymerverfahrens sind die verwendeten Polyetherurethanvorpolymeren hydrophil, d. h. mindestens 40 Mol-% der Oxyalkyleneinheiten im Vorpolymergerüst sind Oxyethyleneinheiten, und der Rest besteht aus Oxypropylen-, Oxybutylen oder anderen Oxyalkyleneinheiten. Bei den erhaltenen Polyurethanschäumen sind die Verzweigungspunkte der Polymerketten durch im wesentlichen lineare Polyoxyalkylenketten verbunden, die wie oben beschrieben, mindestens 40 Mol-% Oxyethyleneinheiten enthalten (die Initiatoren an den Verzweigungspunkten ausgenommen). Vorzugsweise beträgt der Oxyethylengehalt etwa 60 bis 75 Mol-%. Bei Oxyethylengehalten von 40 bis 60 Mol-% kann es erwünscht sein, ein bekanntes oberflächenaktives Mittel zu verwenden, um die Dispergierung des Vorpolymeren in Wasser vor dem Verschäumen zu unterstützen.

Geeignete hydrophile Vorpolymeren können dadurch hergestellt werden, daß man in ein Polyoxyalkylenpolyol durch Umsetzung mit überschüssigem Polyisocyanat endständige Isocyanatgruppen einführt. Davor sollte das Polyol im allgemeinen ein Molekulargewicht von 200 bis 20 000 und vorzugsweise von 600 bis 6000 haben. Die Hydroxylgruppenfunktionalität des Polyols und die entsprechende Isocyanatfunktionalität nach der Umsetzung mit dem Polyisocyanat beträgt im allgemeinen 2 bis etwa 8. Wenn aus den Vorpolymeren mit einer Isocyanatfunktionalität von etwa 2 Schäume gebildet werden, ist der entstehende Schaum im wesentlichen linear und hat keine so große Zugfestigkeit wie vernetzte Schäume. Dementsprechend kann, falls gewünscht, ein Vernetzungsmittel verwendet werden, wenn die Isocyanatfunktionalität etwa 2 beträgt. Um nachteilige, den Akzeptor für das aromatische Amin beeinträchtigende Reaktionen auf einem Minimum zu halten, sollten die verwendeten Vernetzungsmittel vorzugsweise aus aliphatischen Polyolen, Trimethylolpropan, Glycerin oder Pentaerythrit und nicht aus Aminen bestehen.

Beispiele für mit den Polyisocyanaten umzusetzende geeignete Polyole sind: (A) im wesentlichen lineare Polyole, die z. B. durch Umsetzung von Ethylenoxid, gegebenenfalls zusammen mit anderen Alkylenoxiden mit Wasser, Ethylenglykol oder Glykolen höheren Molekulargewichts hergestellt werden. Wenn die linearen Polyether aus Gemischen von Ethylenoxid mit z. B. Propylenoxid bestehen, kann das gebildete Polymere aus einem Polymeren mit beliebiger Anordnung der Polymereinheiten oder einem Blockcopolymeren bestehen, wobei die endständigen Einheiten entweder Oxyethylen- oder Oxypropylengruppen sein können. Eine zweite Gruppe von Polyolen (B) umfaßt solche mit einer Hydroxylgruppenfunktionalität von 3 oder mehr, die gewöhnlich durch Umsetzen von Alkylenoxiden, z. B. Ethylenoxid, gegebenenfalls zusammen mit anderen Alkylenoxiden und einer polyfunktionellen Verbindung, wie Trimethylolpropan, Pentaerythrit usw. gebildet werden. Weitere Polyole umfassen (C) eine Mischung linearer und verzweigter polyfunktioneller Polyole, wie sie unter (A) und (B)

angegeben sind, zusammen mit einem Initiator oder Vernetzungsmittel. Ein spezifisches Beispiel für ein Polyol (C) besteht aus einer Mischung von Polyethylenglykol mit einem Molekulargewicht von etwa 1000 mit Trimethylolpropan, Trimethylolethan oder Glycerin. Diese Mischung kann anschließend unter Bildung eines Vorpolymeren mit einem Überschuß an Polyisocyanat umgesetzt werden. Alternativ können die linearen Polyole, z. B. Polyethylenglykol, getrennt mit einem Überschuß an Polyisocyanat umgesetzt werden. Der Initiator, z. B. Trimethylolpropan, kann auch getrennt mit dem Polyisocyanat umgesetzt werden. Anschließend können die beiden Materialien mit endständigen Isocyanatgruppen zur Bildung des Vorpolymeren vereinigt werden.

Wenn man z. B. ein hydrophiles Vorpolymeres verwendet, wie es in der US-Patentschrift 41 37 200 beschrieben ist, kann ein vernetzter hydrophiler Schaum mit einem dreidimensionalen Netzwerk hergestellt werden aus dem Reaktionsprodukt (A), Vorpolymeren mit endständigen Isocyanatgruppen aus einer Mischung von (1) einem hydrophilen Polyoxyethylendiol mit endständigen Isocyanatgruppen und einem Ethylenoxidgehalt von mindestens 40 Mol-% und (2) einen Polyol mit endständigen Isocyanatgruppen und einer Hydroxylgruppenfunktionalität von 3 bis 8 vor der Umsetzung mit dem Polyisocyanat, wobei das Polyol mit den endständigen Isocyanatgruppen in einer Menge von 2,9 bis 50 Gew.-% an (1) und (2) vorhanden ist; (B) 0,5 bis 10,0 Gew.-% an (A) und (B) eines Polyisocyanats mit einer Isocyanatfunktionalität von 2,0 bis 3,0 und (C) 6,5 bis 390 Molen Wasser je Mol nicht umgesetzten Isocyanats.

Das Verfahren zur Bildung der vernetzten hydrophilen Urethanschäume besteht in typischer Weise aus dem Vermischen des hydrophilen Polyoxyethylendiols mit dem Polyol, wobei das Polyol in der Mischung in einer Menge von 1,0 bis 20 Gew.-% vorhanden ist, der Umsetzung dieser Mischung bei einer Temperatur von 0 bis 120°C mit einer Menge Polyisocyanat im Verhältnis 1,8 bis 1,9 NCO- zu OH-Äquivalenten alle Hydroxylgruppen der Mischung umgesetzt werden, der Zugabe von mehr Polyisocyanaten, so daß 0,1 bis 0,3 Äquivalente NCO je ursprünglichem Äquivalent OH im Überschuß über die theoretisch erforderliche Menge für die Umsetzung der Hydroxylgruppen vorliegen und der nachfolgenden Zugabe von 6,9 bis 390 Molen Wasser je Mol nicht umgesetzter Isocyanatgruppen in der Mischung.

Brauchbare hydrophobe Vorpolymeren gehen von Polyetherpolyolen aus, die weniger als 40 Mol.% Polyoxyethyleneinheiten enthalten, sowie von Polyesterpolyolen. Die Polyesterpolyole bestehen aus dem Reaktionsprodukt polyfunktioneller organischer Carbonsäuren oder deren Anhydriden mit mehrwertigen Alkoholen. Typische Beispiele für solche Säuren umfassen aliphatische Dicarbonsäuren, wie Bernstein-, Adipin-, Sebacin-, Azelain-, Glutar- und Pimelinsäure; aromatische Dicarbonsäuren, wie Phthalsäure, Terephthalsäure und Isophthalsäure sowie "dimere Säuren" wie das Dimere der Linolsäure. Es können auch Hydroxylgruppen enthaltende Monocarbonsäuren, wie Ricinolsäure verwendet werden. Typische mehrwertige Alkohole umfassen monomere mehrwertige Alkohole, wie Glycerin, 1,2,6-Hexantriol, Ethylenglykol, Trimethylolpropan, Trimethylolethan, Pentaerythrit, Propylenglykol, 1,3-Butylenglykol und 1,4-Butylenglykol.

Eine zweite bevorzugte Ausführungsform der Erfindung besteht in der Herstellung der Polyurethanschäume in einem Ein-Topf-Verfahren. Dieses Verfahren besteht darin, daß man eine Mischung aus (a) dem Bindemittel für das aromatische Amin, (b) aromatischem Isocyanat, (c) einem polymeren Polyol und (d) einem Katalysatorsystem unter Anwendung üblicher Techniken verschäumt. Der aromatische Isocyanatindex beträgt im allgemeinen 110 bis 96.

Der Ausdruck "Index" ist ein in der Technik anerkannter Begriff, der das Verhältnis der tatsächlich vorhandenen Menge aromatischen Isocyanats im Reaktionsgemisch zur Menge an aromatischem Isocyanat wiedergibt, die theoretisch für eine Umsetzung mit allen aktiven Wasserstoffatomen im Reaktionsgemisch erforderlich ist, multipliziert mit 100.

Für das erfindungsgemäße Verfahren können herkömmliche Katalysatorsysteme in herkömmlicher Weise eingesetzt werden. Man hat jedoch festgestellt, daß viele Katalysatoren die Menge an aromatischen Aminen in den Schäumen erhöhen. Dementsprechend sollte die verwendete Menge Katalysator so gering wie möglich gehalten werden, um auf der einen Seite die gewünschte Geschwindigkeit der Verschäumung und auf der anderen Seite die gewünschten Eigenschaften des endgültigen Schäumen zu erzielen. Geeignete Katalysatoren sollten die Umsetzung zwischen dem Polyol und den NCO-Gruppen des aromatischen Isocyanats fördern und unter Bedingungen angewandt werden, daß nachteilige Nebenreaktionen, z. B. Trimerisierungen, Dimerisierungen und die Biuretbildung so gering wie möglich gehalten werden. Eine Aufzählung herkömmlicher Katalysatoren ist von Saunders und Frisch in der Tabelle LXX auf Seite 212, Polyurethanes Chemistry and Technology (Part I), 1962, John Wiley & Sons, angegeben.

Herkömmliche Katalysatoren und geeignete Mengen davon in Teilen Katalysator/100 Gewichtsteile Polyol sind unten aufgeführt. Häufig können Katalysatormischungen verwendet werden, so daß die tatsächlich eingesetzten Mengen beträchtlich variieren können. Ob einzeln oder in Kombination verwendet, sollte die Gesamtmenge an Katalysator so gering wie möglich sein, so daß gewünschte Ergebnisse erzielt werden.

## Katalysatoren

Tert. Amine	Zinnsalze	Eisensalze	Mischkatalys.	
N-Ethylmorpholin (0,2—1,0)	Zinn (II) octoat (0,01—0,5)	Eisen (III) 2-ethylhexanoat (0,05—1,0)	Kobaltnaphtenat (0,01—1,0)	5
Diethylentriamin (0,2—1,5)	Dibutylzinndiacetat (0,01—0,5)	Eisen (III) chlorid (0,03—1,0)	Tetrabutyltitanat (0,01—1,2)	
Triethylendiamin (0,3—1,5)	Dibutylzinndilaurat (0,01—0,5)	Eisen (III) acetylacetonat (0,03—1,5)	Bleioleat (0,01—1,0)	10
Triethylamin (0,3—1,5)	Dibutylzinndioctoat (0,01—0,5)			
N,N-Dimethyl N'N'- dimethyl-1,3- diaminobutan (0,2—1,0)				15

Beim Ein-Topf-Verfahren werden alle Bestandteile, z. B. das Polyether- oder Polyesterpolyol, das aromatische Isocyanat, das Bindemittel für das aromatische Amin, das Aufblähmittel, der Katalysator und alle weiteren Komponenten, wie UV-Absorptionsmittel, oberflächenaktive Mittel, Flammverzögerungsmittel, Füllstoffe usw. kräftig vermischt und auf eine Oberfläche oder in eine Form gegossen, wo die Verschäumung eintritt. In beiden Verfahren zur Herstellung der Polyurethanschäume, dem Ein-Topf-Verfahren und dem Verfahren unter Verwendung hydrophober Vorpolymerer, wird die im wesentlichen stöchiometrische Menge Wasser für die Umsetzung mit den NCO-Gruppen verwendet, die verblieben sind, nachdem theoretisch alle OH-Gruppen des Polyols mit dem Isocyanat reagiert haben. Die Menge Wasser beträgt dementsprechend im allgemeinen 0,4 bis 0,6 Mol Wasser je Mol der nach der Umsetzung aller OH-Gruppen des Polyols mit dem Polyisocyanat verbliebenen NCO-Gruppen.

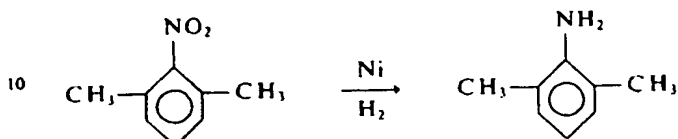
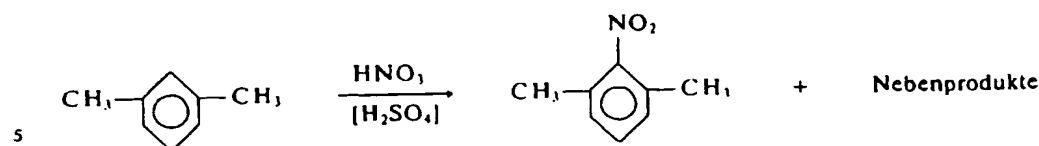
Beim Ein-Topf-Verfahren sollte das Bindemittel gleichzeitig mit den anderen Bestandteilen eingearbeitet werden. Bei allen, Vorpolymer einsetzenden Verfahren, wird das Bindemittel vorzugsweise dem Vorpolymeren zugegeben und das Wasser der Vorpolymermischung. Alternativ kann man das Bindemittel zum Wasser geben, was im allgemeinen jedoch weniger erwünscht ist, da hierdurch die Wahrscheinlichkeit der Umsetzung zwischen Bindemittel und Wasser erhöht wird.

2,6-Diethylcyclohexylisocyanat kann nicht nur als Amin-Bindemittel bei der Herstellung von Polyurethanen, sondern auch von Epoxyharzen, Polyamiden und anderen polymeren Zusammensetzungen verwendet werden.

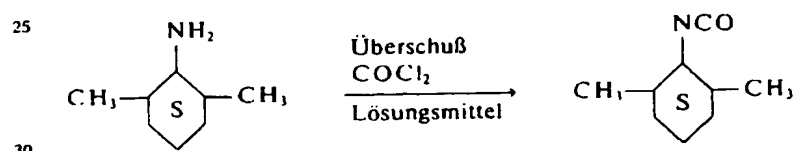
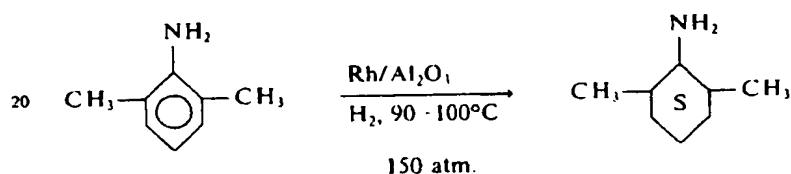
2,6-Diethylcyclohexylisocyanat erhält man aus dem entsprechenden Monoamin, nämlich 2,6-Diethylcyclohexylamin. Man kennt zwei allgemeine synthetische Verfahren zu dessen Herstellung. Der erste Weg besteht in der Nitrierung der entsprechend substituierten aromatischen Verbindung, der Reduktion der erhaltenen aromatischen Nitroverbindung zum aromatischen Amin und der Reduktion des aromatischen Amins. Alternativ kann man das entsprechende aromatische Amin herstellen und zur Bildung des substituierten aromatischen Amins alkylieren.

Der erste Weg umfaßt die Nitrierung in 2-Stellung von 1,3-Diethylbenzol unter Verwendung von Salpetersäure allein oder zusammen mit Schwefelsäure, im allgemeinen bei einer Temperatur von 0 bis 150°C, vergleiche Kobe und Brennecke, Industrial & Engineering Chemistry, Band 46, Nr. 4, Seiten 728—732. Die Reduktion der Nitroverbindung zum Amin unter Verwendung eines Reduktionskatalysators, wie Raney-Nickel, wird dann unter Wasserstoffdrücken von z. B. 1,02—102 bar (1 bis 100 Atmosphären) und bei Temperaturen von z. B. 0 bis 150°C durchgeführt, wobei man als Lösungsmittel z. B. Dioxan verwendet. Alternativ kann man Nitrobenzol zu Anilin hydrieren und das Anilin unter Verwendung von Ethylen oder Ethylhalogenid alkylieren. Z. B. kann Anilin in Gegenwart von Ethylen unter Verwendung von Aluminiumanilid als Katalysator nach dem Ethyl-Verfahren bei 325°C und 57,1 bar (56 Atmosphären) in 2,6-Diethylanilin umgewandelt werden. Die Alkylierung kann auch bei o-substituierten Anilinen unter Bildung gemischter 2,6-Alkylderivate durchgeführt werden. Die Reduktion der aromatischen Nitroverbindung zum aromatischen Amin kann nach Standardmethoden bewirkt werden, die in Coll. Vol. I—V Index of Organic Synthesis, Seite 11, beschrieben sind. Die Reduktion des aromatischen Amins zu einem aliphatischen Amin wird dann in Gegenwart eines Hydrierungskatalysators, wie Raney Nickel oder Kobalt oder Rhodium/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei Wasserstoffdrücken von z. B. 2,04—204 bar (2 bis 200 Atmosphären) und einer Temperatur von z. B. 0 bis 250°C durchgeführt, vgl. Coll. Vol. I—V Index of Organic Synthesis, Seiten 208 und 209.

Ein spezielles Beispiel für das Gesamtverfahren geht von m-Xylol aus:

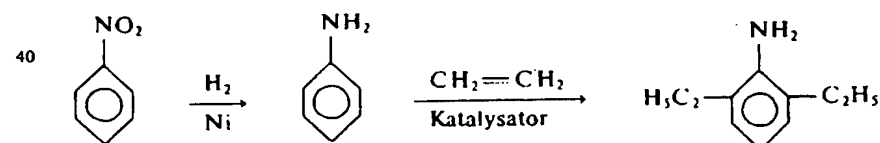


15 Dioxan (Lösungsmittel) 25°C/70 atm.



30 (i)  $-20^\circ - +20^\circ\text{C}$   
(ii)  $110^\circ\text{C} - 180^\circ\text{C}$ , 1,02–15,3 bar (1–15 atm).

35 Das Lösungsmittel besteht in typischer Weise aus Chlorbenzol oder Dichlorbenzol.  
Alternativ kann man beim ersten Verfahrensweg wie folgt vorgehen:



45 325°C, 57,1 bar (56 atm), worauf man das sterisch zweifach behinderte aromatische Amin reduziert.

Das zweite allgemeine Verfahren zur Herstellung des aliphatischen Monoamins besteht in der Behandlung eines cyclischen Ketons bzw. des zum Keton oxidierten cyclischen Alkohols mit Hydroxylamin zur Bildung des entsprechenden Oxims, das dann unter Verwendung von Wasserstoff und einem Katalysator oder von Wasserstoff erzeugenden Zusammensetzungen (Natrium-Alkohol) z. B. bei 0 bis 80°C und 1,02–5,1 bar (1 bis 5 Atmosphären) reduziert wird. Üblicherweise verwendet man hierzu Hydroxylaminhydrochlorid und Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> bei einer Temperatur von 0 bis 50°C und 1,02–10,2 bar (1 bis 10 Atmosphären).

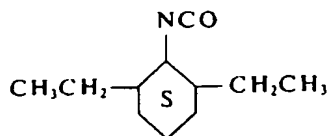
Das Monoamin kann man durch Phosgenierung in das Monoisocyanat umwandeln. Das Amin kann als freies Amin, Aminhydrochlorid, Amin-Kohlendioxid Addukt oder beliebiges andere geeignete Aminsatz ohne oder mit einem Lösungsmittel, wie o-Dichlorbenzol in Gegenwart von überschüssigem Phosgen entweder in einer oder zwei Temperaturstufen phosgeniert werden, z. B. entweder bei 80 bis 180°C oder zuerst bei  $-20^\circ$  bis  $+20^\circ\text{C}$  und danach bei 20 bis 200°C bei Drücken von Atmosphärendruck bis 50, z. B. 1 bis 15 bar.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung. Sofern nichts anderes angegeben ist, beziehen sich alle Teile und Prozentsätze auf das Gewicht.

60 Beispiel 1

50 g des bekannten 2,6-Diethylcyclohexylamins wurden in 230 g Chlorbenzol in einem Tropftrichter gelöst. In einem getrennten Rundkolben mit mehreren Einführungen, der mit Rührer, Phosgen- und Stickstoffeinlässen und -auslässen, einem Rückflußkühler und Thermometer versehen war, wurden 200 g COCl<sub>2</sub> in 230 g Chlorbenzol kondensiert, wobei man den Kolben in einem Aceton-Trockeneisbad auf eine Temperatur von etwa  $-5^\circ\text{C}$  hielt. Die Aminlösung wurde tropfenweise innerhalb von 10 Minuten unter Rühren bei 600 UpM in den Kolben gegeben, wobei man die Reaktionstemperatur auf  $-5$  bis  $-3^\circ\text{C}$  hielt. Nach der Zugabe wurde weiter bei

300 UpM gerührt, wobei man den Inhalt des Kolbens auf eine Temperatur von 130 bis 135°C steigen ließ und das überschüssige Phosgen abdestillierte. Die Umsetzung wurde 1 1/4 Std. unter Rühren fortgeführt, wobei man weiteres COCl<sub>2</sub> durch das Reaktionsgemisch führte. Dann wurde Stickstoff in Form von Bläschen durch den Kolben geleitet, um überschüssiges Phosgen und Chlorwasserstoff zu entfernen. Das Produkt wurde vom Chlorbenzollösungsmittel bei 73°C auf einem Rotationsverdampfer befreit. Der Rückstand wurde unter Vakuum (0,1 mm Hg) destilliert und die zwischen 58 und 61°C siedende Fraktion wurde gesammelt. Die Ausbeute betrug 45,6 g (78% der Theorie). Die IR-Analyse zeigte eine starke NCO-Absorption. Die NMR-Analyse zeigte an, daß das Produkt frei von Verunreinigungen war und die gewünschte Struktur hatte, d. h.



Elementaranalyse:

Ber.: C 72,93, H 10,50, O 8,84, N 7,73  
gef.: C 70,97, H 10,30, O 9,33, N 7,95.

### Beispiel 2

Durch Vermischen von 2 Moläquivalenten Polyethylenglykol mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 1000 mit einem Moläquivalent Trimethylolpropan wurde ein Vorpolymeres hergestellt. Die Mischung wurde bei 100 bis 110°C und 6,7 bis 20 mbar getrocknet, um das Wasser zu entfernen und langsam innerhalb von etwa 1 Std. in ein Gefäß gegeben, das 6,65 Moläquivalente Toluoldiisocyanat enthielt. Dabei rührte man die Mischung aus Toluoldiisocyanat und Polyol. Die Temperatur wurde während der Zugabe für weitere drei Stunden auf 60°C gehalten. Dann gab man weitere 1,04 Moläquivalente Toluoldiisocyanat unter Rühren innerhalb etwa einer Stunde zu, wobei man die Temperatur auf 60°C hielt. Das endgültige Reaktionsgemisch enthielt einen 10%igen molaren Überschuß an Toluoldiisocyanat. Alle Hydroxylgruppen waren mit Isocyanat umgesetzt, und es war eine gewisse Kettenverlängerung aufgrund der Vernetzung des Polyols mit Toluoldiisocyanat eingetreten. Das Vorpolymer enthielt 5,6 Gew.-% freies Toluoldiisocyanat.

100 g des Vorpolymer-Reaktionsgemisches wurden mit 4 g 2,6-Diethylcyclohexylisocyanat in einem Becher vermischt. In einem getrennten Becher wurden 2 g eines nichtionischen Polyethers als oberflächenaktives Mittel (Pluronic®L-62) und 100 g Wasser vermischt. Beide Mischungen wurden in einem Waring Mischer vereinigt und gerührt. Der gebildete Schaum wurde nach 1/2stündigem Trocknen in einem Ofen bei 65°C nach der Methode von J. L. Guthrie und R. W. McKinney, Analytical Chemistry, September 1977, Seiten 1676 bis 1680, analysiert. Der Amingehalt lag unter 1,0 ppm. Bei einem Kontrollversuch, bei dem kein 2,6-Diethylcyclohexylisocyanat zugegeben worden war, enthielt der Schaum 14,3 ppm Toluoldiamin.

### Patentansprüche

1. 2,6-Diethylcyclohexylisocyanat.
2. Verfahren zur Herstellung von 2,6-Diethylcyclohexylisocyanat, dadurch gekennzeichnet, daß man 2,6-Diethylcyclohexylamin oder dessen Salz mit Phosgen umsetzt.
3. Verwendung von 2,6-Diethylcyclohexylisocyanat zur Herstellung von Polyurethanschäumen mit reduziertem Gehalt an aromatischem Amin aus
  - a) einem urethanhaltigen Vorpolymeren mit Polyether- oder Polyesterseinheiten und endständigen aromatischen Isocyanatgruppen und Wasser oder
  - b) einem aromatischen Polyisocyanat, einem Polyether- oder Polyesterpolyol und Wasser,
 wobei die Menge an 2,6-Diethylcyclohexylisocyanat bezogen auf (a) bzw. (b) bis zu 15 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 15 Gew.-%, beträgt und 0,4 bis 1000 Mol Wasser je Mol NCO-Gruppen vorhanden sind.
4. Verwendung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das 2,6-Diethylcyclohexylisocyanat zum Vorpolymeren gegeben und die erhaltene Mischung mit Wasser versetzt wird.
5. Verwendung nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Vorpolymer ein Reaktionsprodukt von Vorpolymeren mit endständigen aromatischen Isocyanatgruppen, nämlich
  - (1) einen hydrophilen Polyoxyethylendiol mit endständigen aromatischen Isocyanatgruppen, wobei der Ethylenoxidgehalt des Diols mindestens 40 Mol.% beträgt,
  - (2) einem Polyol mit endständigen aromatischen Isocyanatgruppen, dessen Hydroxylfunktionalität vor der Einführung der endständigen Isocyanatgruppen 3 bis 8 betrug, wobei das Polyol mit endständigen Isocyanatgruppen, bezogen auf (1) und (2), in einer Menge von 2,9 bis 50 Gew.-% vorliegt, und (3) 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf (1) und (2), eines aromatischen Polyisocyanats mit einer Isocyanatfunktionalität von 2,0 bis 3,0 eingesetzt wird.

— Leerseite —